



1 / 1 OrderPatent



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001081448 A
 (43) Date of publication of application: 27.03.2001

(51) Int. Cl. C09K 7/02
 C02F 11/14, C09K 17/20, C09K 17/22, E21D 9/06
 // C09K103.00, C09K109.00

(21) Application number: 11259583
 (22) Date of filing: 13.02.1999

(71) Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD
 (72) Inventor: KONO KATSUYUKI
 KIKUTA TERUO

(54) THICKENER FOR EXCAVATION
 STABILIZATION LIQUID, EXCAVATION
 STABILIZATION LIQUID AND EXCAVATION
 METHOD USING SAME, AND ITS TREATMENT
 METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thickener which hardly forms undispersed lumps of powder when mixed into an aqueous medium and is easily mixed to increase the viscosity by incorporating, into the same, a polymer powder which is obtained by the polymerization of a monomer component having a group of which the hydrophilicity is enhanced when brought into contact with an alkaline substance in the presence of an aqueous medium.

SOLUTION: This thickener contains a thickening polymer which has a particle size of 500 μ m or lower and is prepared by polymerizing a monomer component containing a polymerizable monomer having a group, such as a carboxyl or sulfo group, of which the hydrophilicity is enhanced when brought into contact with an alkaline substance in the presence of an aqueous medium. An excavation stabilization liquid having a pH of 8-13 is prepared by mixing 0.01-20 pts.wt. thickening polymer, 0.1-20 pts.wt. clay mineral (e.g. zeolite), 0.001-3 pts.wt. antifoaming agent (e.g. a silicone) and an alkaline substance into 80-99.9 pts.wt. water. The polymerizable monomer is (meth)acrylic acid, maleic acid, styrenesulfonic acid, vinylphenol, methyl acrylate, hydroxyethyl acrylate or the like.

COPYRIGHT: (C)2001 JPO

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-81448
(P2001-81448A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	P I	特許庁 (参考)
C 0 9 K 7/02		C 0 9 K 7/02	B 2 D 0 5 4 D 4 D 0 5 9 F 4 H 0 2 6
C 0 2 F 11/14		C 0 2 F 11/14	E
C 0 9 K 17/20		C 0 9 K 17/20	F
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-259383

(22) 出願日 平成11年9月13日 (1999.9.13)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 河野 克之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 菊田 照夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触剤安定液用増粘剤、これを用いる触剤安定液と触剤工法およびその処理方法

(57) 【要約】

【課題】 増粘剤を水性媒体と混和する際に「マアコ」が生じにくく、容易に混和して粘度を高めることができ、しかも、増粘剤を混和した液が腐敗しにくい粉体の触剤安定液用増粘剤とその利用および廃棄についての工夫を提供する。

【解決手段】 触剤安定液用増粘剤は、水性媒体の下でアルカリ性物質により増粘するポリマーの粉体を含む。好ましくは、アルカリ性物質により親水性が高まる基を有する重合性単量体を含む単量体成分を重合して得られるエマルジョンを乾燥、粉体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリマーの粉体を含む掘削安定液用増粘剤であって、前記ポリマーが、水性媒体の存在下でアルカリ性物質に接したとき親水性が高まる基を有する重合性単量体を含有する単量体成分を重合してなるポリマーであることを特徴とする、掘削安定液用増粘剤。

【請求項2】前記親水性が高まる基が、カルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、リン酸基、容易に加水分解して酸基が生成するカルボン酸エステル基、リン酸エステル基、および、硫酸エステル基よりなる群から選ばれる1種または2種以上の基である、請求項1に記載の掘削安定液用増粘剤。

【請求項3】前記重合が乳化重合である、請求項1または2に記載の掘削安定液用増粘剤。

【請求項4】アルカリ性物質の粉体が更に配合されてなる、請求項1から3までのいずれかに記載の掘削安定液用増粘剤。

【請求項5】粉体型消泡剤が更に配合されてなる、請求項1から4までのいずれかに記載の掘削安定液用増粘剤。

【請求項6】請求項1から5までのいずれかに記載の掘削安定液用増粘剤を含有する掘削安定液。

【請求項7】粘土鉱物が更に配合されてなる、請求項6に記載の掘削安定液。

【請求項8】増粘剤を含有する掘削安定液を用いる掘削工法において、前記増粘剤の少なくとも一部として、請求項1から5までのいずれかに記載の掘削安定液用増粘剤を用いることを特徴とする、掘削工法。

【請求項9】請求項1から5までのいずれかに記載の掘削安定液用増粘剤を含有する廃泥を廃棄する際に処理する方法であって、前記廃泥にカチオン系凝集剤を添加することを特徴とする、掘削安定液用増粘剤の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、掘削安定液用増粘剤、これを用いる掘削安定液と掘削工法およびその処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】地下鉄建設工事等のボーリング工事において、通常、掘削された穴の壁面の崩れを防止するために、ベントナイトを含む掘削安定液（掘削泥水ということもある）を用いて掘削壁面の安定化を図っている。近年、地下鉄建設工事等で、使用済の掘削安定液を廃棄する際の廃泥処理の簡便さからベントナイトの含有量を減らした掘削安定液が用いられている。掘削安定液中のベントナイトの含有量を減らすと、掘削安定液の粘度が低下し、壁面を安定化させる能力（凝水性）が低下したり、ベントナイトが沈降してしまい、掘削安定液として用いることができなくなったりすることがある。

【0003】このような問題を解決するために、通常、

掘削安定液には、CMC（カルボキシメチルセルロース）等の増粘剤が配合されているが、CMCには凝敗しやすいという問題や、分散しにくく、「ママコ」が生じ易くて、安定した物性の掘削安定液が得られにくいという問題があった。「ママコ」について述べれば、例えば、CMCをベントナイト等とともに水に混和して掘削安定液を調製する際に、水性媒体との混和に大きな攪拌動力を必要とし、掘削安定液を大量に使用する大規模な掘削工事では、噴射ジェット式ミキサーのような強力な機件が可能な大型ミキサーを用いることが必要とされている。他方、例えば、水道工事や下水工事等では、漏水防止のために泥状物を増粘することが必要な場合があるが、CMCを使用しようとしても、比較的簡便な機件機では「ママコ」の発生を防ぐことが難しいために、上記水道工事等の小規模工事現場等での泥状物等の増粘には不向きであると言う問題もあった。

【0004】このような問題を解決するものとして、特開昭60-133084号公報には、アクリル酸ソーダを含む単量体を油中水型乳化重合して得られた油中水型重合体エマルジョンをベントナイトの分散液に配合した泥土化材組成物が開示されている。しかし、この組成物は、油が使用されているため、土壌汚染の原因となったり、引火性を有するために取扱いにくく、消防法の危険物の対象となっている。また、これを掘削安定液に配合して使用した場合、廃泥に油が混入するという問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の増粘剤の問題を解決して、増粘剤を水性媒体と混和する際に「ママコ」が生じにくく、容易に混和して粘度を高めることができ、しかも、増粘剤を混和した液が凝敗しにくい、粉体の掘削安定液用増粘剤、これを用いる掘削安定液と掘削工法およびその処理方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために種々検討し、実験を重ねた結果、水性媒体の下でアルカリ性物質により増粘するポリマーの粉体は、水性媒体と混和し、次いで、アルカリ性物質を添加することにより、容易に粘度を高めることができ、また、混和した液は凝敗しにくいこと、しかも、前記ポリマーの粉体は、水性媒体に混和した後、アルカリ性物質を添加することにより、容易に水に溶解して「ママコ」を生じないことを見だし、上記課題を一挙に解決して、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明に係る掘削安定液用増粘剤は、ポリマーの粉体を含む掘削安定液用増粘剤であって、前記ポリマーが、水性媒体の存在下でアルカリ性物質に接したとき親水性が高まる基を有する重合性単量体を含有する単量体成分を重合してなるポリマーであるこ

とを特徴とする。本発明に係る掘削安定液は、上記本発明に係る掘削安定液用増粘剤を含有する。

【0008】本発明に係る掘削工法は、増粘剤を含有する掘削安定液を用いる掘削工法において、前記増粘剤の少なくとも一部として、上記本発明に係る掘削安定液用増粘剤を用いることを特徴とする。本発明に係る掘削工法は、上記増粘剤を用いて泥状物を増粘させ、掘削壁面の崩れを防止しながら掘削を行う工法であって、地中連続壁工法、柱列式地中連続壁工法、シールド工法、地中杭工法、掘進工法、ボーリング等がある。

【0009】本発明に係る掘削安定液用増粘剤の処理方法は、上記本発明に係る掘削安定液用増粘剤を含有する廃泥を廃棄する際に処理する方法であって、前記廃泥にカチオン系凝集剤を添加することとを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】（掘削安定液用増粘剤）本発明に係る掘削安定液用増粘剤（「増粘剤」と略称する）は、水性媒体の下でアルカリ性物質により親水性が高まって増粘するポリマー（「増粘性ポリマー」と略称する）の粉体を含み、これを有効成分とするものである。

【0011】本発明に用いられる増粘性ポリマーは、分子内にアルカリ性物質により親水性が高まる基を有するポリマーであり、アルカリ性物質により親水性が高まる基としては、特に限定はされないが、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、リン酸基等の酸性基やカルボン酸エステル基、リン酸エステル基、硫酸エステル基等、容易に加水分解して酸基が生成するエステル基等を有するポリマーを挙げることができる。これらの中でも、カルボキシル基を有するポリマーは、水性媒体の下でアルカリ性物質の添加によって速やかに中和反応が進行し、親水性のカルボキシルイオンとなって水性媒体と容易に馴染むために、好ましい。

【0012】本発明に用いられる増粘性ポリマーの増粘機構は、水性媒体の下でアルカリ性物質によりポリマーの親水性が高まるとともに、水性媒体に一部または全部が溶解するか、膨潤、膨潤するか、または、その両方が起こることによって増粘すると推定される。本発明の増粘剤は、粉体からなる固形状のものであり、粉体の粒度としては $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。粒度は、ポリマーが速やかに親水化するためには細かい方が好ましく、 $500\mu\text{m}$ をこえて大きくなると、水性媒体に混和、溶解しにくくなるため、増粘するための時間が長くなるので、好ましくない。

【0013】本発明の増粘剤は、アルカリ性物質の非存在下に水性媒体と混和すると、粉体粒子が水性媒体に溶解せずに分散する。次いで、アルカリ性物質を接触することにより親水性が高まり、溶解が速やかに進むために「ママコ」が生じ難いと考えられる。本発明に用いられる増粘性ポリマーは、水性媒体の下でアルカリ性物質により親水性が高まる基を有する重合性単量体を含む単量

体成分を重合することにより、得ることができる。重合方法としては、例えば、乳化重合、マイクロサスペンション重合、溶液重合等が挙げられるが、得られたポリマーが増粘性をもつものであれば、その重合方法は必ずしも限定されない。

【0014】本発明に用いられる増粘性ポリマーとしては、例えば、水性媒体の下で乳化重合して得られるエマルジョンを乾燥して粉体としたものが、本発明の増粘剤として好適である。なお、上記エマルジョンは、そのもの自体、アルカリ性物質により増粘し、増粘剤として使用できるが、大量の水を含むために、保管・貯蔵に不便で、運搬も不経済である。このため、本発明の増粘剤は、エマルジョンを乾燥して水分を除去し、容量を減らすことによって、エマルジョンに比べての利便性を大幅に向上させたものである。

【0015】上記エマルジョンを乾燥し、粉体にする方法は、特に限定はされないが、例えば、以下に示す方法が好ましい。

（1）凍結乾燥法：エマルジョンを液体窒素等で急速冷却して凍結させた後、凍結したエマルジョンを凍結乾燥機を用いて減圧乾燥する。この方法により、粒度 $10\mu\text{m}$ 以下の粉体が得られる。

（2）噴霧乾燥法：スプレードライヤーを用い、エマルジョンを熱風中に噴霧して乾燥する。この方法により、粒度 $100\mu\text{m}$ 以下の粉体が得られる。

（3）被膜乾燥法：ドラムドライヤーやベルトドライヤーを用い、エマルジョンを塗布して膜厚 $100\mu\text{m}$ 以下の乾燥被膜を形成した後、得られた乾燥被膜を粉砕し、分級して粒度 $300\mu\text{m}$ 以下の粉体を得る。

（4）凝集解砕乾燥法：ニーダーを用い、エマルジョンに凝集剤を加えて混練し、エマルジョン全体を凝集させた後、生じた上澄み液を捨てる。エマルジョンの凝集した固まりにイオン交換水を加えて混練し、生じた上澄み液を捨てる操作を数回繰り返し、洗浄した後、固まりを $2\sim 3\text{mm}$ の粗粒にまで解砕する。得られた粗粒を減圧下常温で乾燥または加熱乾燥した後、粉砕し、分級して粒度 $300\mu\text{m}$ 以下の粉体を得る。

【0016】次に、アルカリ性物質により親水性が高まる基を含有する単量体成分の乳化重合について説明する。用いる単量体成分は、アルカリ性物質により親水性が高まる基を含有する重合性単量体（A）を必須とし、好ましくは、これと共重合可能な他の重合性単量体を含有する単量体成分が用いられる。

【0017】重合性単量体（A）としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホン基含有重合性単量体；ビニルフェノール、イソプロペニルフェノール、アリルフェノール等のフェノール性水

酸基含有単量体 pH1.0 のアルカリ水溶液中でアクリル酸ブチルより加水分解性の高い重合性単量体、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシエチル等の比較的容易に加水分解して酸基が生成するカルボン酸エステル基含有重合性単量体；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスフェート等の酸性リン酸エステル基含有重合性単量体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0018】上記例示の重合性単量体（A）のうちで、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、メタクリル酸およびアクリル酸エステルがより好ましい。これらにより、得られる増粘剤は増粘性能が高くなる。用いる単量体成分に占める重合性単量体（A）の割合は、3～100モル％が好ましく、10～100モル％がより好ましい。重合性単量体（A）の割合が3モル％未満であると、得られるポリマーの増粘性が低くなるおそれがある。

【0019】重合性単量体（A）と共重合可能な他の重合性単量体としては、次の単量体を用いられる。例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン系重合性単量体；

（メタ）アクリルアミド、N-モノメチル（メタ）アクリルアミド、N-モノエチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系重合性単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸と炭素数1～18のアルコール（環式アルコールを除く）とのエステルや、アクリル酸と炭素数4～18のアルコール（環式アルコールを除く）とのエステルである（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等のシクロヘキシル基含有重合性単量体；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸とポリプロピレングリコールとのモノエステルであるヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体；ポリエチレングリコール（メタ）アクリル酸エステル等のポリエチレングリコール鎖含有重合性単量体（ただし、アクリル酸2-ヒドロキシエチルを除く）；酢酸ビニル；（メタ）アクリロニトリル；N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の塩基性重合性単量体；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の鎖溶性（メタ）アクリルアミド系重合性単量体；ビニルト

リメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、ヒニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、アリルトリエトキシシラン等のケイ素原子に直接する加水分解性ケイ素基含有重合性単量体；（メタ）アクリル酸グリシジル、アクリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有重合性単量体；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニルオキサゾリン等のオキサゾリン基含有重合性単量体；（メタ）アクリル酸-2-アジリジニルエチル、（メタ）アクリルアジリジン等のアジリジン基含有重合性単量体；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有重合性単量体；（メタ）アクリル酸と、エチレングリコール、

1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとのエステル化物等の分子内に重合性不飽和基を2個以上有する多官能（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体；メチレン（メタ）アクリルアミド等の分子内に重合性不飽和基を2個以上有する多官能（メタ）アクリル酸アミド系重合性単量体；ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート等の分子内に重合性不飽和基を2個以上有する多官能アリル系重合性単量体；（メタ）アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0020】乳化重合は、水性媒体の下、乳化剤の存在下で重合開始剤を用いて行うのが好ましい。重合性単量体を乳化重合の反応系に添加する方法は、特に限定はなく、例えば、一括添加法、重合性単量体滴下法、ブレエマルジョン法、パワーフィード法、シード法、多段階添加法等が挙げられ、これらの方法を、必要に応じ、適宜、組み合わせ用いることができる。

【0021】水性媒体としては、水が用いられ、得られる増粘性ポリマーの物性に悪影響を及ぼさない範囲で親水性溶媒や添加剤等を水に加えることができる。乳化剤としては、特に制限はなく、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤およびこれらの反応性界面活性剤等を挙げることができる。

【0022】アニオン系界面活性剤として具体的には、例えば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート、アンモニウムアルキルサルフェート等のアルキルサルフェート塩；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリンノエート、スルホン化パラフィン塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ

金属サルフェート等のアルキルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレエート、トリエタノールアミンアビエート等の脂肪酸塩；ポリオキシアルキルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンカルボン酸エステル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸エステル塩；コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート塩等の2重結合を有した反応性アニオン乳化剤等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0023】ノニオン系界面活性剤として具体的には、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールモノラウレート等の脂肪酸モノグリセリド；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドと脂肪酸アミン、アミドまたは酸との縮合生成物等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0024】高分子界面活性剤として具体的には、例えば、ポリビニルアルコールおよびその変性物；（メタ）アクリル酸系水溶性高分子；ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸系水溶性高分子；ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル酸系水溶性高分子；ポリビニルピロリドン等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0025】重合開始剤は、熱によって分解し、ラジカル分子を発生させる物質であり、たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；2，2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二硫酸塩、4，4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）等の水溶性アゾ化合物；過酸化水素等の熱分解系開始剤；過酸化水素とアスコルビン酸、1-ブチルヒドロパーオキシドとロンガリット、過硫酸カリウムと金属塩、過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0026】重合温度については、特に限定はなく、好ましくは0～100℃、さらに好ましくは40～95℃である。重合時間は、特に限定はなく、好ましくは、3～15時間である。本発明の増粘剤は、上記増粘性ポリマーの粉体を有効成分とするものであるが、あらかじめ、アルカリ性物質を配合しておくことができる。

【0027】増粘剤に配合されるアルカリ性物質としては、水性媒体の下で増粘性ポリマーを高濃水性化させることができるものであればよく、水溶性固体のアルカリ性物質が好ましい。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カルシウム、セメント等の顆粒や粉体で、粉体のポリ

マーに混合できるものであればよい。

【0028】アルカリ性物質の配合量は、必ずしも限定されないが、増粘剤を水性媒体と組合して糊状安定化したとき速やかに親水化し増粘することを考慮して後述のような量が好ましい。本発明の増粘剤にはさらに消泡剤を配合しておくことができ、消泡剤としては、粉体型消泡剤が好ましい。乳化重合で得たポリマーは乳化剤を含むことが多く、増粘剤を使用した場合に発泡する恐れがあり、発泡を防ぐために、予め増粘剤に消泡剤を配合しておくのがよいのである。消泡剤は、固体物質で増粘剤と混合して悪影響を及ぼさないものであれば、適宜、配合することができる。例えば、SNデフォーム77-P（サンノブコ（株）製）等の粉体型消泡剤が挙げられる。消泡剤の配合量も、必ずしも限定されないが、糊状安定化を考慮して、後述のような量とすることが好ましい。

【0029】本発明の増粘剤は粉体であり、吸湿性が低く、潮解性もないため、紙袋梱包して、貯蔵・保管、運搬が容易で、簡便に取り扱うことができる。

【糊状安定液】本発明に係る糊状安定液は、これを用いて掘削穴の内壁面の崩壊を防止しながら地中を掘削する工法に使用されるものである。

【0030】本発明の掘削安定液は、水性媒体に溶解した上記本発明の増粘剤を含む掘削安定液であって、水性媒体と、増粘剤を必須成分とし、必要に応じて上述のアルカリ性物質および／または消泡剤や、以下に述べる粘土鉱物やその他の添加剤を含んでいてもよい。増粘剤としては、本発明の増粘剤以外を併用してもよい。掘削安定液に用いられる粘土鉱物は、掘削安定液に基本的な粘度特性と濾水性とを付与するものである。粘土鉱物としては、たとえば、セピオライト、アタパルジャイト、エントリグアイド、ベントナイト、カオリンクレー、モンモリロナイト、エクトライト、サボナイト、バイデライト、ゼオライト、バリゴルスカライト、雲母等を挙げることができ、1種または2種以上使用される。これらの中でも、セピオライト、アタパルジャイト、エントリグアイド、ベントナイトおよびカオリンクレーから選ばれた少なくとも1種は、濾水性が高いため、好ましい。

【0031】掘削安定液を構成する増粘剤中の増粘性ポリマー成分と粘土鉱物の配合割合は、特に限定はないが、掘削安定液100重量部中、好ましくは、増粘性ポリマー成分0.01～20重量部および粘土鉱物0.1～20重量部であり、さらに好ましくは、増粘性ポリマー成分0.05～10重量部および粘土鉱物0.5～10重量部である。増粘性ポリマー成分含量が0.01重量部未満であると、粘度が低く、濾水性が低下する恐れがある。他方、増粘性ポリマー成分含量が20重量部を超えると、掘削安定液の粘度が高くなりすぎて取り扱い悪くなる恐れがある。粘土鉱物が0.1重量部未満であると、濾水性が低下する恐れがある。他方、粘土鉱物が

20重量部を超えると、粘度が高くなりすぎる恐れがある。

【0032】アルカリ性物質の量については、掘削安定液のpHが6以上となるのに必要な量であれば、特に制限はないが、好ましくは、上限は、掘削安定液のpHが13以下となる量である。掘削安定液のpHが6未満であると、掘削安定液の粘度が低くなる恐れがある。他方、掘削安定液のpHが13を超えると、掘削安定液の透水性が低下する恐れがある。

【0033】掘削安定液に含まれる水の量については、特に限定されないが、掘削安定液100重量部中、好ましくは80～99、9重量部、さらに好ましくは90～99重量部である。水の量が80重量部未満であると、掘削安定液の粘度が高くなり過ぎるおそれがある。他方、99、9重量部を超えると、掘削安定液の粘度が低くなり過ぎたり、透水性が低下するおそれがある。

【0034】掘削安定液は、上記各成分以外に、例えば、シリコーン系消泡剤や、プロルニック型消泡剤、鉱物系消泡剤等の消泡剤；ポリアクリル酸系分散剤等の分散剤；CMC、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子等の添加剤を配合したものでよい。これらの消泡剤のうちでも、シリコーン系消泡剤およびプロルニック型消泡剤から選ばれた少なくとも1種を配合する好ましく、掘削安定液の製造時や使用時に発泡が抑制され、取り扱い易くなる。

【0035】消泡剤の配合量については、特に限定はないが、掘削安定液100重量部中、好ましくは0、001～3重量部、さらに好ましくは0、01～1重量部である。消泡剤の配合量が0、001重量部未満であると、消泡効果がほとんど得られない恐れがある。他方、消泡剤の配合量が3重量部を超えると、消泡剤が分離したり、掘削安定液の性能を損ねたりする恐れがある。

【0036】本発明の掘削安定液の製造については、特に限定はなく、予め調製しておくことや工事現場等で施工直前に調製すること等、任意の時点で製造することが可能であり、上記各成分の配合の順序や段階も、必要に応じ、適宜、選ぶことができる。例えば、増粘剤と適当量のアルカリ性物質とをあらかじめ水性媒体に混和した液を、掘削安定液の製造に時に、粘土鉱物と混合し、アルカリ性物質や水等を加えて所定の濃度に調整することもできる。増粘剤を水性媒体に溶解する場合、増粘剤を水に分散し、次いでアルカリ性物質を添加する方法が最も「ママコ」になりにくい。

【0037】上記本発明によれば、腐敗しにくく、粘度が高く、透水性に優れた掘削安定液を得ることができる。本発明の掘削安定液は、掘削穴の内壁面に腐膜を形成して掘削穴の腐蝕を防止しながら地中を掘削する、地中の掘削工法に使用される。

「腐泥処理」掘削安定液を用いて掘削を行った後の安定液を腐泥と言ひ、腐泥腐敗物となるため処理して腐泥し

なければならない。この時最も困難とされるのは、腐泥からの脱水処理で、流動性の高い腐泥をトラック等で運搬できる固形状態にする行程である。脱水は、フィルタープレス等により行うことが多いが、安定液の性質上大変水分をしばらくにくい為、脱水行程が困難となっている。このため、通常は、凝集剤添加による腐泥処理を行い粘土粒子を凝集させてフィルタープレスにかけることを行っているが、安定液用増粘剤として通常用いられているCMCを使用している場合は、効果的に凝集剤が効かないため、凝集剤を必要以上投入しなければならない。

【0038】これに対し、本発明の掘削安定液は、増粘剤として、アルカリ性物質により親水性が高まる基を有しているポリマーを使用しているため、特にカチオン系の凝集剤が効率的に働き、凝集剤の少量添加によりフィルタープレスを用いた腐泥の脱水が難なく行える。これは、アルカリで溶解した本発明の増粘剤は、アニオン電荷を帯びているためにカチオン系の凝集剤と効率的に吸着し、増粘剤同士のイオン架橋を起こし、増粘性が無くなるため、および、イオン架橋した増粘剤が、バントナイトなどの粘土粒子をブロック状に凝集させるためである。

【0039】カチオン系凝集剤としては、多価金属カチオンを発生させる無機系凝集剤、水溶性カチオンポリマー等の高分子系凝集剤等があり、この中でも硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム塩化アルミニウム、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、塩化カルシウム、水酸化カルシウム等の無機系凝集剤の効果が高い。また、これらの凝集剤を2種類以上併用することもできる。

【0040】

【実施例】以下に、本発明の実施例と比較例とを示すが、本発明は下記実施例に限定されない。以下では、「％」は「重量％」、「部」は「重量部」のことである。製造例1～5で得られた増粘剤(1)～(5)を、それぞれ、実施例1～5に用いた。比較製造例で得られた比較用増粘剤を比較例3に用いた。

【製造例1】次の方法で、アルカリ増粘性ポリマーを含むエマルジョンを調製した。

【0041】滴下ロータ2基、攪拌機、窒素ガス導入管、温度系および冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水227部およびハイテノールN-08（第一工業製薬（株）製）4部を仕込み、72℃で攪拌しながらハイテノールN-08を完全に溶解させた。ハイテノールN-08を含む水溶液を72℃に保ちながら、フラスコ内を窒素ガス置換した後、予め調製しておいたメタクリル酸105部およびアクリル酸メチル195部および1、6％ハイテノールN-08水溶液300部からなるブレエマルジョン混合物のうちの30部を投入し、5分間攪拌した。次いで、5％過硫酸カリウム水溶液1部および1％過硫酸アンモニウム水溶液4部を投入し、72

でに保ちながら20分間攪拌を続け、初期重合を行った。初期重合を終えたフラスコ内に、プレエマルジョン混合物の残り570部を2時間かけて滴下した後、80℃に昇温して1時間攪拌を続け、重合を終了した。重合を終えた反応混合物を冷却して、不揮発分濃度30、8%のアルカリ増粘性ポリマーを含有するエマルジョンを得た。

【0042】得られたエマルジョン100部をナス型フラスコにとり、エマルジョンの入ったフラスコを液体窒素で冷却された断熱容器中で回転させながら、エマルジョンをフラスコの内壁に凍結させた。次に、エマルジョンが凍結したフラスコを凍結乾燥機にセットし、減圧下で6時間乾燥した。凍結乾燥したエマルジョンは粉体となり、増粘剤(1)として、粒度が数 μm 以下の粉体30部を得た。

【製造例2】製造例1で得た増粘剤(1)30部に無水炭酸ナトリウム2、6部を加え、よく混合して、増粘剤(2)32、6部を得た。

【製造例3】製造例1で得た増粘剤(1)30部に無水炭酸ナトリウム2、6部、および消泡剤であるSNデフオーマー77ーP(サンノブコ(株)製)48部を加え、よく混合して、増粘剤(3)80、6部を得た。

【製造例4】製造例1で調製した乾燥前のエマルジョン150部を攪拌しながら、凝集剤として10%塩化カルシウム水溶液10部を加え、エマルジョン全体を凝集させた。凝集した塊の上澄み液を捨て、イオン交換水100部を加えてよく練った後、静置し生じた上澄み液を捨てた。このイオン交換水による洗浄操作を数回繰り返した。洗浄を終えた塊を乳鉢にとり、乳鉢を用いて2~3mmの大きさに砕いた。減圧乾燥機を用い解砕した粒状物を減圧下常温で乾燥した後、乳鉢で細り潰し、篩で分離して粒度300 μm 以下の粉体である増粘剤(4)20部を得た。

【製造例5】製造例1で得られた乾燥前のエマルジョン150部をスプレードライヤーを用いて乾燥した後、乳鉢で細り潰し、篩で分離して粒度300 μm 以下の粉体である増粘剤(4)20部を得た。

【比較製造例】製造例1で得られた増粘剤(1)50部を乳鉢にとり、乳鉢で攪拌しながら露吹きを用いてイオン交換水約1部をふりかけ、攪拌を続けていると、微細な粉体が凝集して一旦数個の固まりができた。そのまま固まりを乳鉢で突き崩しながら攪拌を続け、数mm以下の粉粒状になるまで粉砕した。得られた粒状体を乾燥した後、篩で分離して粒度700~1000 μm の比較用増粘剤を得た。

【実施例1】ステンレスカップに水道水600部にベントナイトであるクニゲル(クニミネ工業(株)製)18部と増粘剤(1)1、2部の混合物を加え、さらにシリコン系消泡剤であるノブコ8034L(サンノブコ(株)製)0、6部を加えた後、速直ちにハミルトンビ

ーチミキサーを用い回転速度1200rpmで攪拌しながら、0、1N水酸化ナトリウム水溶液1、5部を加え、15分間攪拌した。攪拌後24時間放置した後、再度ハミルトンビーチミキサーを用いて15分間攪拌して、糊剤安定液を得た。得られた糊剤安定液について、AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API)の試験方法に準拠して、ファンネル粘度および濾水量を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

10 <ファンネル粘度>漏斗型のファンネル粘度計に上記の糊剤安定液を500ml採り、その全量が流出するまでの時間を測定した。

<濾水量>濾水量測定装置のシリンダー(内径76、2mm)内に安定液を290ml入れ、直径9cmの東洋濾紙No. 4を置き、ドレン付きの蓋をセットする。シリンダーを所定位置に固定し、メスシリンダーをセットした後に窒素ガスポンプをもちいてシリンダー内に圧力(3kg/cm²)をかけ、30分間に流出する水の量(ml)をメスシリンダーで測定した。

20 【実施例2】増粘剤(1)の代わりに製造例2で得た増粘剤(2)1、3部を用い、0、1N水酸化ナトリウム水溶液を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして、糊剤安定液を得た。

【実施例3】増粘剤(1)の代わりに製造例3で得た増粘剤(3)4、0部を用い、シリコン系消泡剤および0、1N水酸化ナトリウム水溶液を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして、糊剤安定液を得た。

【実施例4】増粘剤(1)の代わりに製造例4で得た増粘剤(4)1、2部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、糊剤安定液(4)を得た。

30 【実施例5】増粘剤(1)の代わりに製造例5で得た増粘剤(5)1、2部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、糊剤安定液(5)を得た。

【実施例6】ステンレスカップに、イオン交換水600mlと、ベントナイトであるクニゲルV1(クニミネ工業(株)製)18gと、糊剤安定液の最終総量600mlに対し固形分で0、2重量%となるように計量した増粘剤(1)を加え、さらにシリコン系消泡剤であるノブコ8034L(サンノブコ(株)製)を総量の0、1%に加え、速やかにハミルトンビーチミキサーを用いて回転速度1200rpmで25分間攪拌し、次に凝集剤を添加しない及び、さらに硫酸バンドまたは、塩化カルシウムを固形分で、それぞれ、0、5重量%となるように加え、さらに、5分間攪拌し、凝集処理した比較用安定液を得た。そのファンネル粘度および濾水量を測定し、結果を表2に示す。

40 【比較例1】ステンレスカップに水道水600部を採り、クニゲル(クニミネ工業(株)製)18部とセルロースDSーP(株)セルナイト製)1、2部との混合物を加え、直ちにハミルトンビーチミキサーを用いて回

13

転速度1200rpmで撹拌し、15分間撹拌状態を保持した。撹拌後24時間放置した後、再度ハミルトンピーチミキサーを用いて15分間撹拌して、糊剤安定液を得た。

〔比較例2〕比較例1のテルセルローズDS-Pの代わりに、テルポリマー30（（株）テルナイト製）1.8部を用いたこと以外は、比較例1と同様にして、糊剤安定液を得た。

〔比較例3〕増粘剤（1）の代わりに比較製造例1で得た比較用増粘剤1.2部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、糊剤安定液（4）を得た。

〔比較例4〕イオン交換水600mlと、ベントナイトであるクニゲルV1（クニミネ工業（株）製）18gと、糊剤安定液の最終総量600mlに対し固形分で、0.3重量%となるように計量したテルポリマーTP-30（（株）テルナイト製）とをステンレスカップに加え、速やかにハミルトンピーチミキサーを用いて回転速*

14

*度1200rpmで25分間撹拌し、次に増粘剤を添加しない及び、さらに硫酸バンドまたは、塩化カルシウムを固形分で、それぞれ、0.5重量%となるように加え、さらに、5分間撹拌し、凝集処理した比較用安定液を得た。そのファンネル粘度および濾水量を測定し、結果を表2に示す。

〔参考例〕ステンレスカップに水道水596部、シリコン系消泡剤であるノブコ8034L（サンノブコ（株）製）0.6部および製造例1で得られたエマルジョン4.1部を採り、これにクニゲル（クニミネ工業（株）製）18部を加え、直ちにハミルトンピーチミキサーを用いて回転速度1200rpmで撹拌し、15分間撹拌状態を保持した。撹拌後24時間放置した後、再度ハミルトンピーチミキサーを用いて15分間撹拌して、糊剤安定液を得た。

【0043】

【表1】

	増粘剤の種類	ファンネル 粘度 (sec)	濾水量 (ml)
実施例1	増粘剤（1）	42	9.5
実施例2	増粘剤（2）	37	9.8
実施例3	増粘剤（3）	40	9.7
実施例4	増粘剤（4）	38	9.8
実施例5	増粘剤（5）	41	9.5
比較例1	テルセル-Ⅰ DS-P	29	10.8
比較例2	テルポリ-30	34	9.2
比較例3	比較用の増粘剤	25	30.7
参考例	エマルジョン	42	9.6

【0044】

【表2】

	増粘剤	凝集剤	ファンネル粘度 (sec)	濾水量 (ml)
実施例6	増粘剤(1)	無添加	43	9.3
	増粘剤(1)	硫酸バンド	31	15.4
	増粘剤(1)	塩化カルシウム	27	7.2
比較例4	TP-30	無添加	34	7.7
	TP-30	硫酸バンド	30	20.2
	TP-30	塩化カルシウム	33	1.2

【0045】

【発明の効果】本発明に係る糊剤安定液用増粘剤は、水性媒体の下でアルカリ性物質により容易に親水化して湿潤し速やかに溶解するために、水性媒体に親和する際に「ママコ」が生じにくく、比較的撹拌動力の小さい簡便な撹拌機で水性媒体に溶解して用いることができる。このため、上記本発明に係る固化用増粘剤は、所謂、糊剤安定液にとどまらず、広く肥状物を増粘させることの必

要な工法に用いることができる。

【0046】本発明に係る糊剤安定液は、増粘剤の少なくとも一部として上記本発明に係る糊剤安定液用増粘剤を用いているので、粘度が高く濾水性に優れ、かつ、腐敗しにくい。本発明に係る糊剤工法は、上記本発明の糊剤安定液用増粘剤を含む安定液を用いて実施するので、作業性が良い。

【0047】本発明に係る糊剤安定液用増粘剤の処理方

法は、カチオン系凝固剤を添加するだけで、効率良く、

廃棄を行うことができる利点を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I.	7-72-D (参考)
C 0 9 K 17/22		C 0 9 K 17/22	P
E 2 1 D 9/06	3 0 1	E 2 1 D 9/06	3 0 1 S
// C 0 9 K 103:00			
109:00			

Fターム(参考) 20054 AC05 DA12 DA33 DA35
 4D059 AA09 AA30 BE16 BE55 BE56
 BE57 BJ00 DA05 DA07 DA16
 DA17 DA23 DA24 DB11
 4H026 CB02 CB08 CC06